

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-214356

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月6日

(51) Int.Cl.⁸
H 0 1 L 21/3065

識別記号

F I
H 0 1 L 21/302

F

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-17262

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月29日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 福田 誠一

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ

ー株式会社内

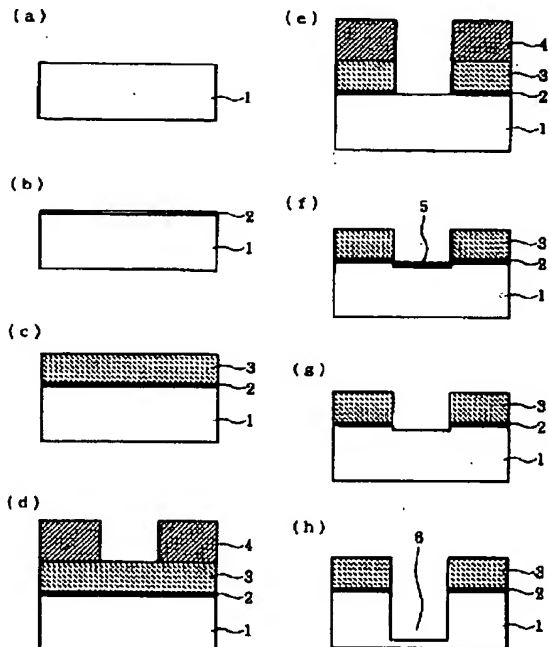
(74) 代理人 弁理士 田治米 登 (外1名)

(54) 【発明の名称】 シリコン基板のドライエッチング方法

(57) 【要約】

【課題】 シリコン基板にトレンチをドライエッチングにより形成する際に、ドライエッチング中にエッチングチャンバ内に堆積する反応生成物の量を大きく低減させ、良好な再現性でドライエッチングできるようにし、併せてエッチングチャンバのドライクリーニング回数を大きく減少させ、異なるシリコン基板を均一で安定した条件でエッチングできるようにする。

【解決手段】 熱酸化膜(シリコン酸化膜) 2 を介してシリコン基板 1 上に設けられたシリコン窒化膜 3 をエッチングマスクとして、シリコン基板 1 にトレンチ 6 を形成するドライエッチング方法において、トレンチ 6 を形成すべきシリコン基板 1 表面に生じた自然酸化膜 5 をフッ素系エッチングガスを用いてプラズマ中でドライエッチングすることにより除去し、続いて同一エッチングチャンバ内でフッ素系エッチングガスに代えて塩素ガス又は臭化水素ガスを含有するシリコンエッチングガスを用いて、プラズマ中で連続的にドライエッチングすることによりシリコン基板 1 にトレンチ 6 を形成する。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン酸化膜を介してシリコン基板上に設けられたシリコン窒化膜をエッチングマスクとして、シリコン基板にトレンチを形成するドライエッチング方法において、トレンチを形成すべきシリコン基板表面に生じた自然酸化膜をフッ素系エッチングガスを用いてプラズマ中でドライエッチングすることにより除去し、続いて同一エッチングチャンバ内でフッ素系エッチングガスに代えて塩素系ガス又は臭素系ガスを含有するシリコンエッチングガスを用いて、プラズマ中で連続的にドライエッチングすることによりシリコン基板にトレンチを形成することを特徴とするドライエッチング方法。

【請求項2】 フッ素系エッチングガスが、フルオロカーボンガスを含有する請求項1記載のドライエッチング方法。

【請求項3】 シリコンエッチングガスが塩素ガスと酸素ガスとの混合ガス又は臭化水素ガスと酸素ガスとの混合ガスである請求項1又は2記載のドライエッチング方法。

【請求項4】 トレンチを形成すべきシリコン基板表面の自然酸化膜が、シリコン基板上にシリコン窒化膜からなるトレンチ形成用のエッチングマスクを形成する際に用いたフォトレジストを、アッシング又は溶剤により除去する際に生じたものである請求項1〜3のいずれかに記載のドライエッチング方法。

【請求項5】 シリコン酸化膜を介してシリコン基板上に設けられたシリコン窒化膜をエッチングマスクとして、シリコン基板にトレンチを形成するドライエッチング方法において、シリコン基板上のシリコン酸化膜及びシリコン窒化膜を、フッ素系エッチングガスを用いてプラズマ中でドライエッチングすることにより、シリコン基板にトレンチを形成するためのエッチングマスクにパターニングし、続いて同一エッチングチャンバ内で、フッ素系エッチングガスに代えて塩素系ガス又は臭素系ガスを含有するシリコンエッチングガスを用いてプラズマ中で連続的にドライエッチングすることによりシリコン基板にトレンチを形成することを特徴とするドライエッチング方法。

【請求項6】 フッ素系エッチングガスが、フルオロカーボンガスを含有する請求項5記載のドライエッチング方法。

【請求項7】 シリコンエッチングガスが塩素ガスと酸素ガスとの混合ガス又は臭化水素ガスと酸素ガスとの混合ガスである請求項5又は6記載のドライエッチング方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置用のシリコン基板に、特に素子分離用のトレンチを形成するた

めのドライエッチング方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年のVLSI、ULSI等の半導体デバイスの高集積化に伴い、半導体素子間の絶縁方法（素子分離方法）として、従来のLOCOSに代えてシャロートレンチアイソレーション（Shallow Trench Isolation、以降STIと呼ぶ）が脚光を浴びている。ここで、敢えてシャロー（浅い）と形容されているのは半導体装置を構成するキャパシタをシリコン基板に形成したホール又は溝中に作り込むアスペクト比（深さと開口部寸法の比）が5.0以上の深いトレンチと区別するためである。

【0003】STIがこれまで一般的に使われてきた素子間の分離方法であるLOCOSに取って代わろうとしている背景には、シリコン基板に開口部を設けてSi結晶を高温で酸化する構造ではマスク下部にバースピークが形成されることが避けられず、デザインルールの微細化による素子の高集積化にとっては設計上、製作上の制約が多いという事実がある。

【0004】このようにLOCOS構造に比べ構造上の制約の少ないSTIであるが、これまで実用化されなかった理由は、その製造プロセスが複雑であり、各工程（溝の形成、絶縁特性の良い絶縁膜の埋め込み、基板上の平坦化）の完成度が低く、結果としてLOCOS構造の素子に対して十分な優位性が得られなかったことに起因している。

【0005】ところで、シリコン基板に素子分離用のトレンチを形成する場合、図3に示すように、シリコン基板31（同図（a））上に熱酸化膜32を形成し（同図（b））、更に、その上にフォトレジストを塗布した後にはパターニングしてフォトレジストエッチングマスク33を形成する（同図（c））。そして、そのフォトレジストエッチングマスク33を利用し、フッ素系エッチングガス（例えばCHF₃）を用いて熱酸化膜32をシリコン基板31が露出するまでプラズマ中でドライエッチングし、それにより熱酸化膜32をトレンチ形成用のエッチングマスクにパターニングする（同図（d））。次に、熱酸化膜32からなるエッチングマスクを有するシリコン基板31を、アッシング装置に投入し、フォトレジストエッチングマスク33をアッシングにより除去する。このとき、トレンチを形成すべきシリコン基板31の表面には、自然酸化膜34が形成される（同図（e））。

【0006】次に、自然酸化膜34を有するシリコン基板31をエッチングチャンバに搬送し、フッ素系エッチングガスを用いてプラズマ中で自然酸化膜34をエッチング除去する（同図（f））。このエッチングチャンバでは、エッチングガスを代えることなく、次々と新たなシリコン基板31に対して同じエッチング操作（即ち、自然酸化膜34のエッチング除去操作）が連続的に行わ

れる。

【0007】次に、自然酸化膜34が除去されたシリコン基板31を、別のエッチングチャンバに搬送し、臭素系ガス（臭素と酸素との混合エッチングガス）を用いて、プラズマ中でドライエッチングすることによりシリコン基板31にトレンチ35を形成している（同図（g））（特開昭64-8626号公報参照）。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、図3のようにシリコン基板31にトレンチ35をドライエッチングにより形成する場合、再現性の確保が不十分であり、別のシリコン基板のドライエッチング処理毎にエッチング条件やエッチング状態が大きく変化してしまうという問題がある。このことは、以下に説明するように、STI構造を有するシリコン基板を量産化することの大きな障害となっている。

【0009】即ち、素子分離の目的でシリコン基板にトレンチを形成する場合、素子分離の性質上、ドライエッチングの対象となる面積が非常に大きいために、ドライエッチングの際に生ずる反応生成物（例えば、トレンチを形成すべきシリコン基板表面の自然酸化膜等をフルオロカーボン等のフッ素系エッチングガスを用いてドライエッチングした際に生じる炭素系ポリマー）の量は他のエッチング操作に比較して著しく多くなる。このような反応生成物はエッチングチャンバ（処理室）のプロセス圧力を制御する排気装置によって大半は排気されるが、一部は処理室内壁に付着堆積する。半導体装置を大量生産する量産工場においては、多くの枚数の基板を同一の処理室内で連続的に処理しなければならないので、堆積する反応生成物の量も膨大なものとなる。また、このように基板を連続処理した場合、処理室内壁に大量に堆積した反応生成物量はプラズマにより再分解され処理室内壁から剥がされることとなる。処理室内壁から剥がされた反応生成物は再びプラズマを介して一部が処理中の基板にも堆積することとなり、基板の処理数・処理時間の増加と共にエッチング速度は反応生成物の再分解・再堆積により阻害され低下する。結果的にエッチングの再現性が不十分なものとなり、STI構造を有するシリコン基板の量産化が困難なものとなる。

【0010】このような問題に対し、連続処理により低下するエッチング速度の許容下限値を予め調査し、許容下限値に到達する前に処理室内壁に堆積した反応生成物をプラズマによって除去するドライクリーニング工程を設けることも行われているが、このドライクリーニング工程の間はシリコン基板のエッチング処理を行うことはできないため、生産性の低下が避けられない。しかも、前述したように、シリコン基板にトレンチを形成する場合、他のドライエッチング工程と比較して著しくエッチング面積が大きく、従って反応生成物が多量に発生するので頻繁にドライクリーニングを行う必要があり、ドラ

イエッチング処理コストの増大が避けられない。

【0011】また、シリコン系材料層をエッチングする装置におけるドライクリーニング用のガスとしては、SF₆、CHF₃、CF₄などのフッ素系ガスを用いることが既に定着している。このようなフッ素系ガスは、プラズマ中で分解され比較的寿命の長いフッ素ラジカルを発生するのでバイアスを印加することができない処理室内壁に付着した反応生成物を、シリコンのフッ化物（塩化物）に比べて蒸気圧が高い）として除去する目的には最も効果的である。しかし、フッ素系のガスで長時間のドライクリーニング効果も高めることができるが、一方でフッ素系ガスから発生するフッ素は処理室内に残留し、真空中と言えども簡単に排気だけで除去することは不可能である。残留フッ素はトランジスタのゲート等のように下地に非常に薄いゲート酸化膜を有する構造を加工する際には酸化膜に対する選択性を著しく低下させる。従って、通常のドライクリーニングでは、フッ素系ガスによる反応生成物の除去工程と実際にシリコン系材料層をエッチングするガスによるプラズマを長時間処理室内で起こすことにより残留フッ素を完全に置換する工程が必要となるので、この点からもドライエッチング処理コストの増大が避けられない。

【0012】本発明は、以上の従来技術の課題を解決しようとするものであり、シリコン基板にトレンチをドライエッチングにより形成する際に、ドライエッチング中にエッチングチャンバ内に堆積する反応生成物の量を大きく低減させ、良好な再現性でドライエッチングできるようにし、併せてエッチングチャンバのドライクリーニング回数を大きく減少させ、異なるシリコン基板を均一で安定した条件でエッチングできるようにすることを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これまで一般的に各々別のエッチング装置で実施されてきたフッ素系ガスによるプラズマ処理と塩素系・臭素系ガスによるプラズマ処理とをを同一処理室で連続的に行うことにより上述の目的を達成することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0014】即ち、本発明の第1の態様は、シリコン酸化膜を介してシリコン基板上に設けられたシリコン窒化膜をエッチングマスクとして、シリコン基板にトレンチ（例えば、素子分離用溝、キャパシタ用溝等）を形成するドライエッチング方法において、トレンチを形成すべきシリコン基板表面に生じた自然酸化膜をフッ素系エッチングガスを用いてプラズマ中でドライエッチングすることにより除去し、続いて同一エッチングチャンバ内でフッ素系エッチングガスに代えて塩素系ガス又は臭素系ガスを含有するシリコンエッチングガスを用いて、プラズマ中で連続的にドライエッチングすることによりシリコン基板にトレンチを形成することを特徴とするドライ

エッチング方法を提供する。

【0015】また、本発明の第2の態様は、シリコン酸化膜を介してシリコン基板上に設けられたシリコン窒化膜をエッチングマスクとして、シリコン基板上にトレンチ（例えば、素子分離用溝、キャパシタ用の溝等）を形成するドライエッチング方法において、シリコン基板上のシリコン酸化膜及びシリコン窒化膜を、フッ素系エッチングガスを用いてプラズマ中でドライエッチングすることにより、シリコン基板上にトレンチを形成するためのエッチングマスクにパターニングし、続いて同一エッチングチャンバ内で、フッ素系エッチングガスに代えて塩素系ガス又は臭素系ガスを含有するシリコンエッチングガスを用いてプラズマ中で連続的にドライエッチングすることによりシリコン基板上にトレンチを形成することを特徴とするドライエッチング方法を提供する。

【0016】本発明によれば、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜あるいはシリコン基板上の自然酸化膜を、フルオロカーボンなどのフッ素系エッチングガスを用いてプラズマ中でエッチングするので、処理室内壁に堆積したシリコンを主とする化合物も同時にエッチング除去される。加えて、このエッチングに連続して、シリコン基板上にトレンチを形成するために、同一処理室内でフッ素系エッチングガスに代えて塩素系エッチングガス又は臭素系エッチングガスを用いてシリコン基板をエッチングするので、炭素系ポリマーを含む反応生成物の再分解・再堆積の影響を受けることなくシリコン基板をエッチングすることができる。このため、シリコン基板上にトレンチをドライエッチングにより形成する際に、ドライエッチング中にエッチングチャンバ内に堆積する反応生成物の量を大きく低減させることができ、良好な再現性でドライエッチングでき、併せてエッチングチャンバのドライクリーニング回数を大きく減少させることもでき、異なるシリコン基板を均一で安定した条件でエッチングすることができる。

【0017】以上の本発明の第1、第2の態様において、フッ素系エッチングガスとしては、フルオロカーボンガスを含有するフッ素系エッチングガスが好ましい。

【0018】また、シリコンエッチングガスのうち塩素系ガスとしては、塩素ガスと酸素ガスとの混合ガスを好ましく挙げることができる。また、臭素系ガスとしては、臭化水素ガスと酸素ガスとの混合ガスを好ましく挙げることができる。

【0019】なお、本発明の第1の態様において、トレンチを形成すべきシリコン基板表面の自然酸化膜は、シリコン基板上にシリコン酸化膜及びシリコン窒化膜からなるエッチングマスクを形成する際に用いたフォトリソを、アッシング又は溶剤により除去する際に生じたものである。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0021】先ず、本発明の第1の態様のドライエッチング方法について、図1を参照しながら説明する。

【0022】なお、図1において、本発明の第1の態様のドライエッチング方法を直接示しているのは、図1（f）～（h）であり、図1（a）～（e）は、図1（f）の前段階を示している。

【0023】先ず、シリコン基板上に素子分離用あるいはキャパシタ用のトレンチを形成する場合、シリコン基板1（同図（a））上に、常法に従って熱酸化膜（シリコン酸化膜）2を形成する（同図（b））。

【0024】次に、その上にCVD法によりシリコン窒化膜3を形成し（同図（c））、更に、その上に公知の手法に従ってフォトリソを塗布した後にパターニングしてフォトリソエッチングマスク4を形成する（同図（d））。

【0025】次に、そのフォトリソエッチングマスク4を利用し、フッ素系エッチングガス（例えばCHF₃＋Ar）を用いてシリコン窒化膜3と熱酸化膜2とをシリコン基板1が露出するまでプラズマ中でドライエッチングする。これによりシリコン窒化膜3をトレンチ形成用のエッチングマスクにパターニングすることができる（同図（e））。

【0026】次に、シリコン窒化膜3からなるエッチングマスクを有するシリコン基板1を、アッシング装置に投入し、フォトリソエッチングマスク4をアッシングにより除去する。このとき、トレンチを形成すべきシリコン基板1の表面には、自然酸化膜5が形成される（同図（f））。また、アッシングではなく溶媒で処理することにより、フォトリソエッチングマスク4を除去してもよい。

【0027】次に、自然酸化膜5を有するシリコン基板1をエッチングチャンバに搬送し、フッ素系エッチングガスを用いてプラズマ中で自然酸化膜5をエッチング除去する（同図（g））。

【0028】次に、自然酸化膜5が除去されたシリコン基板1を、別のエッチングチャンバに搬送することなく同一のエッチングチャンバ内で、塩素系ガス又は臭素系ガスを含有するシリコンエッチングガスを用いて、プラズマ中でドライエッチングする。これにより、同図（h）に示すように、シリコン基板1にトレンチ6を形成することができる。

【0029】なお、図1（g）及び（h）に示した工程においては、反応生成物のエッチングチャンバ内壁への堆積を抑制するために、エッチングチャンバ内壁の温度を、エッチング装置のシリコン基板を載置するためのステージの温度よりも高くすることが好ましい。好ましくは、ステージ温度を10～30℃とし、エッチングチャンバ内壁温度を60～80℃とする。

【0030】以上、説明したようにシリコン基板を処理することにより、ドライエッチング中にエッチングチャ

ンバ内に堆積する反応生成物の量を大きく低減させ、良好な再現性でドライエッチングできる。従ってエッチングチャンバのドライクリーニング回数を大きく減少させることができる。しかも、異なるシリコン基板を均一で安定した条件でエッチングでき、従って、均一で安定したエッチング状態のトレンチを有するシリコン基板を量産化することができる。

【0031】次に、本発明の第2の態様のドライエッチング方法について、図2を参照しながら説明する。

【0032】なお、図2において、本発明の第2の態様のドライエッチング方法を直接示しているのは、図2 (d)～(e)であり、図2 (a)～(c)は、図2 (d)の前段階を示している。

【0033】まず、シリコン基板に素子分離用あるいはキャパシタ用のトレンチを形成する場合、シリコン基板1 (同図(a))上に、常法に従って熱酸化膜(シリコン酸化膜)2を形成する(同図(b))。

【0034】次に、その上にCVD法によりシリコン窒化膜3を形成し(同図(c))、更に、その上に公知の手法に従ってフォトレジストを塗布した後にパターンニングしてフォトレジストエッチングマスク4を形成する(同図(d))。

【0035】次に、そのフォトレジストエッチングマスク4を利用し、フッ素系エッチングガス(例えば $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$)を用いてシリコン窒化膜3と熱酸化膜2とをシリコン基板1が露出するまでプラズマ中でドライエッチングする。これによりシリコン窒化膜3をトレンチ形成用のエッチングマスクにパターンニングすることができる。更に、このようにエッチングされたシリコン基板1を、別のエッチングチャンバに搬送することなく同一のエッチングチャンバ内で、フッ素系エッチングガスに代えて塩素系ガス又は臭素系ガスを含有するシリコンエッチングガスを用いて、プラズマ中でドライエッチングする。これにより、同図(e)に示すようなトレンチ6をシリコン基板1に形成することができる。

【0036】以上、説明したようにシリコン基板を処理することにより、ドライエッチング中にエッチングチャンバ内に堆積する反応生成物の量を大きく低減させ、良好な再現性でドライエッチングできる。従ってエッチングチャンバのドライクリーニング回数を大きく減少させることができる。しかも、異なるシリコン基板を均一で安定した条件でエッチングでき、従って、均一で安定したエッチング状態のトレンチを有するシリコン基板を量産化することができる。

【0037】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0038】実施例1

本実施例は、誘導結合型プラズマを発生するエッチング装置において、自然酸化膜の除去を CHF_3 ガスを用

い、シリコン基板へトレンチ形成する際のドライエッチングを Cl_2/O_2 を用いて、図1に示すように行った例である。

【0039】まず、シリコン基板上に熱酸化膜5nm形成し、続いてシリコン窒化膜をCVD法により200nmの膜厚で成膜した。続いて、フォトレジストを塗布後、KrFエキシマレーザーステッパーで露光・現像することによりフォトレジストエッチングマスクを形成した。

【0040】次に、トレンチのマスクとなるシリコン窒化膜を酸化膜エッチング装置において以下の条件でエッチングした。この際、シリコン窒化膜下の熱酸化膜も同時にエッチングされるようにオーバーエッチングした。プラズマソースは平行平板型の挟ギャップの装置を用いた。

【0041】(シリコン窒化膜/酸化膜のエッチング条件)

$\text{CHF}_3 = 100 \text{ ml/min}$

$\text{Ar} = 900 \text{ ml/min}$

RF Power = 1000W (13.56MHz)

処理圧力 = 130Pa

ステージ制御温度 = 20℃

電極間距離 = 10mm

エッチング時間 = 35秒

【0042】次にマイクロ波ダウンストリーム型のアッシング装置を用いてフォトレジストエッチングマスクをアッシングした。

【0043】上記工程の後、シリコン基板上には薄い自然酸化膜が成長する。従って、続く基板にトレンチを形成する工程では自然酸化膜除去と基板のエッチングを連続して同一の装置内で行った。プラズマソースに誘導結合型プラズマ源を有するポリシリコンエッチング装置を用いた。

【0044】(トレンチのエッチング条件)

自然酸化膜除去ステップ

$\text{CHF}_3 = 50 \text{ ml/min}$

プラズマソースのRF Power = 1500W (13.56MHz)

処理圧力 = 7Pa

40 基板に印加するRF Power = 200W (13.56MHz)

ステージ制御温度 = 20℃

処理室内壁の制御温度 = 70℃

エッチング時間 = 10秒

トレンチの加工ステップ

$\text{Cl}_2 = 130 \text{ ml/min}$

$\text{O}_2 = 8 \text{ ml/min}$

プラズマソースのRF Power = 1500W (13.56MHz)

50 処理圧力 = 5.3Pa

基板に印加するRF Power = 275W (13.5 MHz)

ステージ制御温度 = 20℃

処理室内壁の制御温度 = 70℃

【0045】上記の操作を合計25枚のシリコン基板に対して連続的に施したところ、シリコン基板のエッチング速度はほぼ一定に推移して処理室内壁への反応生成物の堆積量が微量であることを確認した。

【0046】参考のために、自然酸化膜除去ステップとトレンチの加工ステップとを別々のエッチングチャンバで実施したところ、連続シリコン基板処理12～15枚程度で、シリコン基板のトレンチの加工ステップにおけるエッチング速度の大幅な低下が見られた。

【0047】従って、本実施例によれば、エッチングチャンバのドライクリーニング頻度を大幅に低減できることがわかる。

【0048】実施例2

本実施例は誘導結合型プラズマを発生するエッチング装置においてシリコン窒化膜とシリコン基板へのトレンチのドライエッチングを同一エッチングチャンバ内で連続的に、図2に示すように行った例である。

【0049】先ず、シリコン基板上に熱酸化膜5nm形成し、シリコン窒化膜をCVD法により200nmの膜厚で成膜した。続いて、フォトレジストを塗布後KrFエキシマレーザーステッパで露光・現像しフォトレジストエッチングマスクを形成した。

【0050】次に、シリコン窒化膜とシリコン基板へのトレンチのエッチングを連続して同一エッチングチャンバ内で行った。エッチング装置はプラズマソースに誘導結合型プラズマ源を有するポリシリコンエッチング装置を用いた。

【0051】(トレンチのエッチング条件)

シリコン窒化膜エッチングステップ

CF₄ = 60ml/min

プラズマソースのRF Power = 1000W (12.56MHz)

処理圧力 = 2Pa

基板に印加するRF Power = 250W (13.5 MHz)

ステージ制御温度 = 20℃

処理室内壁の制御温度 = 70℃

トレンチの加工ステップ

Cl₂ = 130ml/min

O₂ = 8ml/min

プラズマソースのRF Power = 1500W (12.56MHz)

処理圧力 = 5.3Pa

基板に印加するRF Power = 275W (13.5 MHz)

ステージ制御温度 = 20℃

処理室内壁の制御温度 = 70℃

【0052】上記の操作を合計25枚のシリコン基板に対して連続的に施したところ、シリコン基板のエッチング速度はほぼ一定に推移して処理室内壁への反応生成物の堆積量が微量であることを確認した。

【0053】参考のために、シリコン窒化膜エッチングステップとトレンチの加工ステップとを別々のエッチングチャンバで実施したところ、連続シリコン基板処理12～15枚程度で、シリコン基板のトレンチの加工ステップにおけるエッチング速度の大幅な低下が見られた。

【0054】従って、本実施例によれば、エッチングチャンバのドライクリーニング頻度を大幅に低減できることがわかる。

【0055】

【発明の効果】本発明のドライエッチング方法によれば、エッチングチャンバ内への反応生成物の堆積を最小限に抑制できるので、炭素系ポリマーなどのパーティクルの発生を大幅に低減することができ、ドライクリーニング頻度も減少させることができる。また、エッチングチャンバを大気開放してウェットクリーニングする頻度を低減させることができ、従ってシリコン基板の製造生産性を向上させることができる。しかも、異なる半導体基板を連続して処理する際に、エッチングチャンバ内壁に堆積した反応生成物の影響を抑制して均一な処理を行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のドライエッチング方法の工程説明図である。

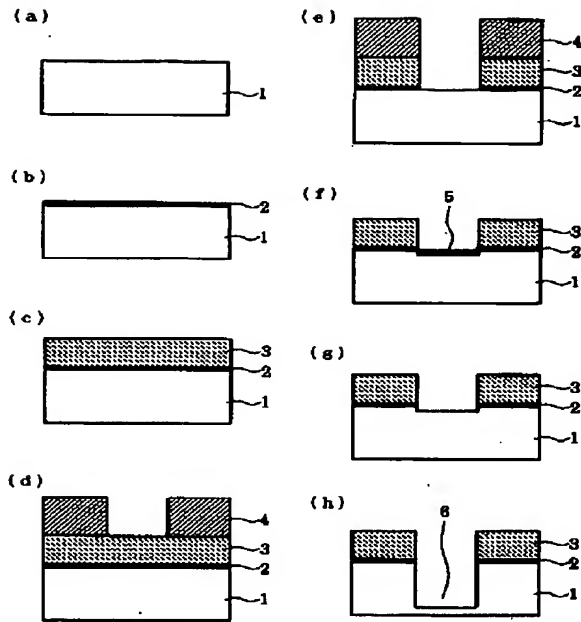
【図2】本発明のドライエッチング方法の工程説明図である。

【図3】従来のドライエッチング方法の工程説明図である。

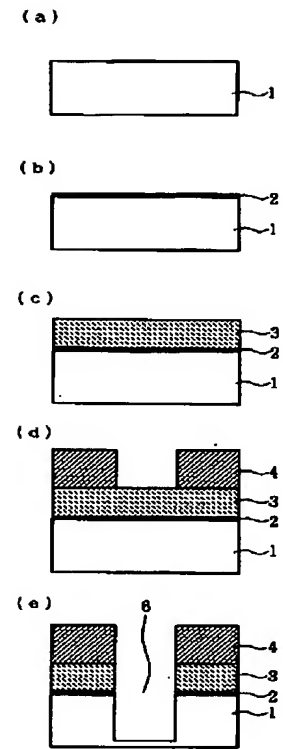
40 【符号の説明】

1 シリコン基板、2 熱酸化膜、3 シリコン窒化膜、4 フォトレジストエッチングマスク、5 自然酸化膜、6 トレンチ

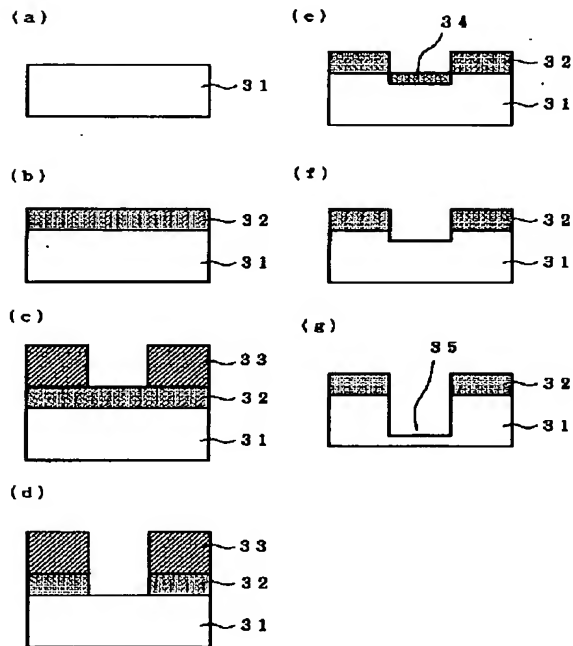
【図1】



【図2】



【図3】



Title: DRY ETCHING METHOD OF SILICON SUBSTRATE

OBJECT: To form a trench in a silicon substrate by dry etching with good reproducibility by significantly reducing the amount of reaction product deposited within an etching chamber. Also, to etch different substrates with the constant and stable conditions by significantly reducing the frequency of dry cleaning of the etching chamber.

SOLUTION: A dry etching is conducted to form a trench 6 in a silicon substrate 1 by using a silicon nitride film 3 formed over the silicon substrate 1 via a thermal oxide film (silicon oxide film) 2 as an etching mask. In Embodiment 1 shown in Fig. 1, the natural oxide film 5 formed on a surface of the silicon substrate 1 is removed by a dry etching using a fluorine-based etching gas. Then, the trench 6 is formed in the silicon substrate 1 in the same etching chamber using a silicon etching gas containing chlorine gas. In Embodiment 2 shown in Fig. 2, the silicon nitride film 3 and the silicon oxide film 2 are etched using a fluorine-based etching gas. Then, the trench 6 is formed in the silicon substrate 1 in the same etching chamber using a silicon etching gas containing chlorine gas. In both of the Embodiments, continuously conducting plasma treatments using fluorine-base gas and chlorine- or bromine-base gas within the same etching chamber minimizes the amount of reaction product within the etching chamber.

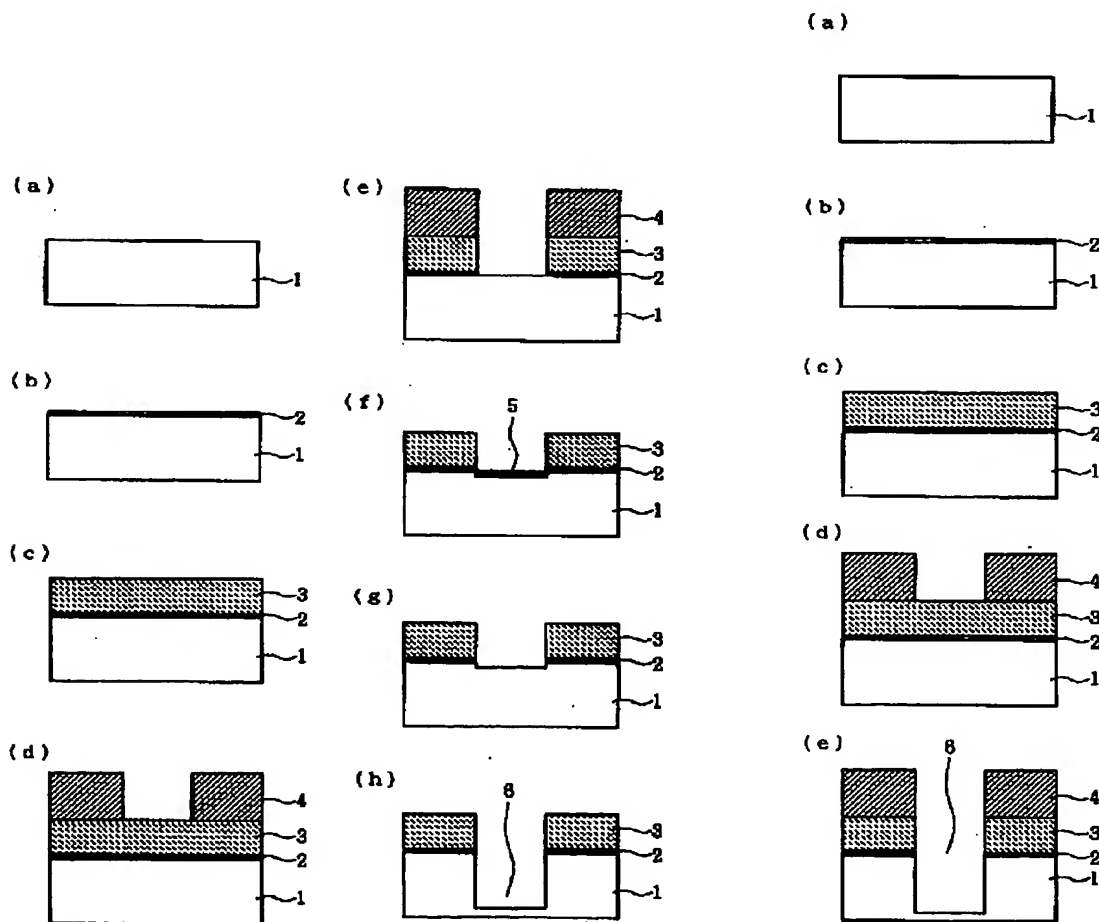


Fig. 1

Fig. 2

* NOTICES *

BEST AVAILABLE COPY

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the dry etching approach for forming the trench for isolation in the silicon substrate for semiconductor devices especially.

[0002]

[Description of the Prior Art] With high integration of semiconductor devices, such as VLSI in recent years and ULSI, it replaces with the conventional LOCOS as the insulating approach between semiconductor devices (the isolation approach), and the shallow trench isolation (referred to as STI after Shallow Trench Isolation) is in the limelight. Here, it dares be figuratively expressed for the aspect ratio (ratio of the depth and an opening dimension) which makes the capacitor which constitutes a semiconductor device all over the hole formed in the silicon substrate or a slot distinguishing from 5.0 or more deep trenches that it is shallow (shallow).

[0003] With the structure which prepares opening in a silicon substrate and oxidizes Si crystal at an elevated temperature, it is not avoid by the background which STI tends to take and replace with LOCOS which is the separation approach between the components generally use so far that a BAZU peak is form in the mask lower part, but there are data that much constraint on a design and a fabrication is in it, for high integration of the component by detailed-izing of a design rule.

[0004] Thus, although it is STI with little constraint on structure compared with LOCOS structure, the manufacture process of the reason which was not put in practical use until now is complicated, it is low, and originates in sufficient predominance not having been acquired to the component of LOCOS structure as a result. [of the completeness of each process (formation of a slot, embedding of the good insulator layer of an insulating property, flattening on a substrate)]

[0005] By the way, when forming the trench for isolation in a silicon substrate, as shown in drawing 3, after forming the thermal oxidation film 32 on a silicon substrate 31 (this drawing (a)) (this drawing (b)) and applying a photoresist on it further, patterning is carried out and the photoresist etching mask 33 is formed (this drawing (c)). And the photoresist etching mask 33 is used, dry etching is carried out in the plasma until a silicon substrate 31 exposes the thermal oxidation film 32 using fluorine system etching gas (for example, CHF₃), and thereby, patterning of the thermal oxidation film 32 is carried out to the etching mask for trench formation (this drawing (d)). Next, the silicon substrate 31 which has the etching mask which consists of thermal oxidation film 32 is supplied to an ashing device, and ashing removes the photoresist etching mask 33. The natural oxidation film 34 is formed in the front face of the silicon substrate 31 which should form a trench at this time (this drawing (e)).

[0006] Next, the silicon substrate 31 which has the natural oxidation film 34 is conveyed to an etching chamber, and etching clearance of the natural oxidation film 34 is carried out in the plasma using fluorine system etching gas (this drawing (f)). In this etching chamber, the same etching actuation (namely, etching clearance actuation of the natural oxidation film 34) is continuously performed to the new silicon substrate 31 one after another, without replacing etching gas with.

[0007] Next, the silicon substrate 31 from which the natural oxidation film 34 was removed is

BEST AVAILABLE COPY

veyed to another etching chamber, and the trench 35 is formed in a silicon substrate 31 by carrying out dry etching in the plasma using bromine system gas (mixed etching gas of a bromine and oxygen) (refer to JP,64-8626,A). (this drawing (g))

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, when forming a trench 35 in a silicon substrate 31 by dry etching like drawing 3, there is a problem that reservation of repeatability is inadequate and etching conditions and an etching condition will change a lot for every dry etching processing of another silicon substrate. This has been the serious failure of fertilizing the silicon substrate which has STI structure so that it may explain below.

[0009] That is, since the area set as the object of dry etching on the property of isolation is very large when forming a trench in a silicon substrate for the object of isolation, the amount of the resultant (for example, carbon system polymer produced when dry etching of the natural oxidation film of the silicon substrate surface which should form a trench etc. is carried out using fluorine system etching gas, such as fluorocarbon) produced in the case of dry etching increases remarkably as compared with other etching actuation. Although most is exhausted by the exhauster with which such a resultant controls the process pressure of an etching chamber (processing room), a part carries out adhesion deposition at a processing indoor wall. In the volume-production facility which mass-produces a semiconductor device, since the substrate of many number of sheets must be processed continuously in the same processing interior of a room, the amount of the resultant to deposit will also become huge. Moreover, when consecutive processing of the substrate is carried out in this way, it will be re-decomposed by the plasma and the amount of resultants deposited on the large quantity at the processing indoor wall will be removed from a processing indoor wall. The resultant removed from the processing indoor wall will be again deposited also on the substrate which a part is processing through the plasma, and with the increment in the number of processing and the processing time of a substrate, an etch rate is checked by re-decomposition and the redeposition of a resultant, and falls. It becomes what has the repeatability of etching inadequate as a result, and the fertilization of a silicon substrate which has STI structure will become difficult.

[0010] Before investigating beforehand the allowance lower limit of an etch rate which falls by consecutive processing to such a problem and reaching an allowance lower limit, establishing the dry-cleaning process which removes the resultant deposited on the processing indoor wall by the plasma is also performed, but between this dry-cleaning process, since etching processing of a silicon substrate cannot be performed, lowering of productivity is not avoided. And since a resultant is generated so much, it is necessary to perform dry cleaning frequently, and as mentioned above, when forming a trench in a silicon substrate, as compared with other dry etching processes, etching area is remarkably large, therefore buildup of dry etching processing cost is not avoided.

[0011] Moreover, as gas for dry cleaning in the equipment which etches a silicon system ingredient layer, using fluorine system gas, such as SF₆, CHF₃, and CF₄, is already established. Such fluorine system gas is the most effective for the object which removes the resultant which adhered to the processing indoor wall which cannot impress bias since it was decomposed in the plasma and the fluorine radical with a comparatively long life was generated as a fluoride (vapor pressure is high compared with a chloride) of silicon. However, the dry-cleaning effectiveness prolonged by the gas of a fluorine system can be heightened, and also although the fluorine generated from fluorine system gas in one side remains to the processing interior of a room and it is called the inside of a vacuum, removing only with exhaust air simply is impossible. In case a residual fluorine processes the structure of having very thin gate oxide on a substrate, like the gate of a transistor, it reduces the selectivity over an oxide film remarkably. Therefore, by the usual dry cleaning, since the process which permutes a residual fluorine thoroughly by causing the plasma by the clearance process of the resultant by fluorine system gas and the gas which actually etches a silicon system ingredient layer in the long duration processing interior of a room is needed, buildup of dry etching processing cost is not avoided from this point, either.

[0012] In case it is going to solve the technical problem of the above conventional technique and a trench is formed in a silicon substrate by dry etching, during dry etching, with good repeatability,

this invention reduces greatly the amount of the resultant deposited in an etching chamber, decreases [can be made to carry out dry etching and] the count of dry cleaning of an etching chamber greatly collectively, and it aims at enable it to etch a different silicon substrate on the uniform and stabilized conditions.

[0013]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete a header and this invention for the ability of the above-mentioned object to be attained by performing continuously plasma treatment **** by the plasma treatment by the fluorine system gas generally respectively carried out by another etching system until now, and chlorine-based and bromine system gas at the same processing room.

[0014] Namely, the 1st mode of this invention uses as an etching mask the silicon nitride prepared on the silicon substrate through silicon oxide. In the dry etching approach which forms trenches (for example, the slot for isolation, the slot for capacitors, etc.) in a silicon substrate It removes by carrying out dry etching of the natural oxidation film produced in the silicon substrate surface which should form a trench in the plasma using fluorine system etching gas. Then, the silicon etching gas which replaces with fluorine system etching gas within the same etching chamber, and contains chlorine-based gas or bromine system gas is used. The dry etching approach characterized by forming a trench in a silicon substrate is offered by carrying out dry etching continuously in the plasma.

[0015] Moreover, the 2nd mode of this invention uses as an etching mask the silicon nitride prepared on the silicon substrate through silicon oxide. In the dry etching approach which forms trenches (for example, the slot for isolation, the slot for capacitors, etc.) in a silicon substrate By carrying out dry etching of the silicon oxide and the silicon nitride on a silicon substrate in the plasma using fluorine system etching gas Patterning is carried out to the etching mask for forming a trench, and a silicon substrate is followed. Within the same etching chamber The dry etching approach characterized by forming a trench in a silicon substrate is offered by carrying out dry etching continuously in the plasma using the silicon etching gas which replaces with fluorine system etching gas and contains chlorine-based gas or bromine system gas.

[0016] According to this invention, since silicon oxide, a silicon nitride, or the natural oxidation film on a silicon substrate is etched in the plasma using fluorine system etching gas, such as fluorocarbon, etching clearance also of the compound which is mainly concerned with the silicon deposited on the processing indoor wall is carried out simultaneously. In addition, since it replaces with fluorine system etching gas in the same processing interior of a room and a silicon substrate is etched using chlorine-based etching gas or bromine system etching gas in order to form a trench in a silicon substrate succeeding this etching, a silicon substrate can be etched, without being influenced of re-decomposition and the redeposition of the resultant containing a carbon system polymer. For this reason, the amount of the resultant deposited in an etching chamber can be reduced greatly, in case a trench is formed in a silicon substrate by dry etching, during dry etching, with good repeatability, dry etching can be carried out and it can combine, and the count of dry cleaning of an etching chamber can also be decreased greatly, and a different silicon substrate can be etched on the uniform and stabilized conditions.

[0017] In the 1st and 2nd mode of the above this invention, the fluorine system etching gas containing fluorocarbon gas is desirable as fluorine system etching gas.

[0018] Moreover, as chlorine-based gas, the mixed gas of chlorine gas and oxygen gas can be preferably mentioned among silicon etching gas. Moreover, as bromine system gas, the mixed gas of hydrogen bromide gas and oxygen gas can be mentioned preferably.

[0019] In addition, in the 1st mode of this invention, the natural oxidation film of the silicon substrate surface which should form a trench produces it, in case ashing or a solvent removes the photoresist used when forming the etching mask which consists of silicon oxide and a silicon nitride on a silicon substrate.

[0020]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0021] First, the dry etching approach of the 1st mode of this invention is explained, referring to drawing 1.

[0022] In addition, in drawing 1, drawing 1 (f) - (h) shows the dry etching approach of the 1st mode of this invention directly, and drawing 1 (a) - (e) shows the preceding paragraph story of drawing 1 (f).

[0023] First, when forming the trench for the object for isolation, or capacitors in a silicon substrate, according to a conventional method, the thermal oxidation film (silicon oxide) 2 is formed on a silicon substrate 1 (this drawing (a)) (this drawing (b)).

[0024] Next, the silicon nitride 3 is formed with a CVD method on it (this drawing (c)), after applying a photoresist further according to well-known technique on it, patterning is carried out and the photoresist etching mask 4 is formed (this drawing (d)).

[0025] Next, the photoresist etching mask 4 is used, and dry etching is carried out in the plasma until a silicon substrate 1 exposes the silicon nitride 3 and the thermal oxidation film 2 using fluorine system etching gas (for example, $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$). Thereby, patterning of the silicon nitride 3 can be carried out to the etching mask for trench formation (this drawing (e)).

[0026] Next, the silicon substrate 1 which has the etching mask which consists of a silicon nitride 3 is supplied to an ashing device, and ashing removes the photoresist etching mask 4. The natural oxidation film 5 is formed in the front face of the silicon substrate 1 which should form a trench at this time (this drawing (f)). Moreover, the photoresist etching mask 4 may be removed by processing not with ashing but with a solvent.

[0027] Next, the silicon substrate 1 which has the natural oxidation film 5 is conveyed to an etching chamber, and etching clearance of the natural oxidation film 5 is carried out in the plasma using fluorine system etching gas (this drawing (g)).

[0028] Next, dry etching is carried out in the plasma using the silicon etching gas which contains chlorine-based gas or bromine system gas within the same etching chamber, without conveying the silicon substrate 1 from which the natural oxidation film 5 was removed to another etching chamber. Thereby, a trench 6 can be formed in a silicon substrate 1 as shown in this drawing (h).

[0029] In addition, in the process shown in drawing 1 (g) and (h), in order to control **** to the etching chamber wall of a resultant, it is desirable to make temperature of an etching chamber wall higher than the temperature of the stage for laying the silicon substrate of an etching system. Preferably, stage temperature is made into 10-30 degrees C, and etching chamber wall temperature is made into 60-80 degrees C.

[0030] As mentioned above, as explained, the amount of the resultant deposited in an etching chamber during dry etching by processing a silicon substrate is reduced greatly, and dry etching can be carried out with good repeatability. Therefore, the count of dry cleaning of an etching chamber can be decreased greatly. And a different silicon substrate can be etched on the uniform and stabilized conditions, therefore the silicon substrate which has the trench of the uniform and stabilized etching condition can be fertilized.

[0031] Next, the dry etching approach of the 2nd mode of this invention is explained, referring to drawing 2.

[0032] In addition, in drawing 2, drawing 2 (d) - (e) shows the dry etching approach of the 2nd mode of this invention directly, and drawing 2 (a) - (c) shows the preceding paragraph story of drawing 2 (d).

[0033] First, when forming the trench for the object for isolation, or capacitors in a silicon substrate, according to a conventional method, the thermal oxidation film (silicon oxide) 2 is formed on a silicon substrate 1 (this drawing (a)) (this drawing (b)).

[0034] Next, the silicon nitride 3 is formed with a CVD method on it (this drawing (c)), after applying a photoresist further according to well-known technique on it, patterning is carried out and the photoresist etching mask 4 is formed (this drawing (d)).

[0035] Next, the photoresist etching mask 4 is used, and dry etching is carried out in the plasma until a silicon substrate 1 exposes the silicon nitride 3 and the thermal oxidation film 2 using fluorine system etching gas (for example, $\text{CHF}_3 + \text{Ar}$). Thereby, patterning of the silicon nitride 3 can be

carried out to the etching mask for trench formation. Furthermore, dry etching is carried out in the plasma using the silicon etching gas which replaces with fluorine system etching gas and contains chlorine-based gas or bromine system gas within the same etching chamber, without conveying the silicon substrate 1 etched in this way to another etching chamber. Thereby, the trench 6 as shown in this drawing (e) can be formed in a silicon substrate 1.

[0036] As mentioned above, as explained, the amount of the resultant deposited in an etching chamber during dry etching by processing a silicon substrate is reduced greatly, and dry etching can be carried out with good repeatability. Therefore, the count of dry cleaning of an etching chamber can be decreased greatly. And a different silicon substrate can be etched on the uniform and stabilized conditions, therefore the silicon substrate which has the trench of the uniform and stabilized etching condition can be fertilized.

[0037]

[Example] Hereafter, an example explains this invention concretely.

[0038] Example 1 this example is an example performed as the dry etching at the time of carrying out trench formation of the clearance of the natural oxidation film to a silicon substrate using CHF₃ gas was shown in drawing 1 using Cl₂/O₂ in the etching system which generates the inductive-coupling mold plasma.

[0039] First, it formed 5nm of thermal oxidation film on the silicon substrate, and the silicon nitride was continuously formed by 200nm thickness with the CVD method. Then, the photoresist etching mask was formed by exposing and developing negatives by the KrF excimer laser stepper after applying a photoresist.

[0040] Next, the silicon nitride used as the mask of a trench was etched on condition that the following in the oxide film etching system. Under the present circumstances, over etching was carried out so that the thermal oxidation film under a silicon nitride might also be etched simultaneously. The plasma source used the equipment of the ** gap of a parallel plate mold.

[0041] (Etching conditions of a silicon nitride / oxide film)

CHF₃=100ml/min Ar=900ml/min RF Power=1000W (13.56MHz)

Processing pressure force = 130Pa stage control temperature = 20 degree-C inter-electrode distance = 10mm etching time = 35 seconds [0042] Next, ashing of the photoresist etching mask was carried out using the ashing device of a microwave downstream mold.

[0043] On a silicon substrate, the thin natural oxidation film grows after the above-mentioned process. Therefore, at the process which forms a trench, etching of natural oxidation film clearance and a substrate was continuously performed to the continuing substrate within the same equipment. The polish recon etching system which has a source of the inductive-coupling mold plasma was used for the plasma source.

[0044] (Etching conditions of a trench)

RF of the natural oxidation film clearance step CHF₃=50 ml/min plasma source Power=1500W (12.56MHz)

Processing pressure force = RF impressed to 7Pa substrate Power=200W (13.56MHz)

Control temperature = 70 degree-C etching time of a stage control temperature = 20 degree-C processing indoor wall = RF of the processing step Cl₂=130 ml/min O₂=8 ml/min plasma source of a 10-second trench Power=1500W (12.56MHz)

Processing pressure force = RF impressed to 5.3Pa substrate Power=275W (13.56MHz)

Control temperature of a stage control temperature = 20 degree-C processing indoor wall = 70 degrees C [0045] When the above-mentioned actuation was continuously performed to the silicon substrate of a total of 25 sheets, it changed almost uniformly and, as for the etch rate of a silicon substrate, the alimentation of the resultant to a processing indoor wall checked that it was a minute amount.

[0046] When the natural oxidation film clearance step and the processing step of a trench were carried out by the separate etching chamber for reference, sharp lowering of the etch rate in the processing step of the trench of a silicon substrate was seen by about 12-15 continuation silicon substrate processings.

[0047] Therefore, according to this example, it turns out that the dry-cleaning frequency of an etching chamber can be reduced substantially.

[0048] Example 2 this example is an example which performed dry etching of the trench to a silicon nitride and a silicon substrate as the etching system which generates the inductive-coupling mold plasma was continuously shown in drawing 2 within the same etching chamber.

[0049] First, it formed 5nm of thermal oxidation film on the silicon substrate, and the silicon nitride was formed by 200nm thickness with the CVD method. Then, the photoresist was exposed and developed by the KrF excimer laser stepper after spreading, and the photoresist etching mask was formed.

[0050] Next, etching of the trench to a silicon nitride and a silicon substrate was continuously performed within the same etching chamber. The etching system used for the plasma source the polish recon etching system which has a source of the inductive-coupling mold plasma.

[0051] (Etching conditions of a trench)

RF of the silicon nitride etching step $\text{CF}_4=60$ ml/min plasma source Power=1000W (12.56MHz)

Processing pressure force = RF impressed to 2Pa substrate Power=250W (13.56MHz)

Control temperature of a stage control temperature =20 degree-C processing indoor wall = RF of the processing step $\text{Cl}_2=130$ ml/min $\text{O}_2=8$ ml/min plasma source of 70-degree-C trench Power=1500W (12.56MHz)

Processing pressure force = RF impressed to 5.3Pa substrate Power=275W (13.56MHz)

Control temperature of a stage control temperature =20 degree-C processing indoor wall = 70 degrees C. [0052] When the above-mentioned actuation was continuously performed to the silicon

substrate of a total of 25 sheets, it changed almost uniformly and, as for the etch rate of a silicon substrate, the alimentation of the resultant to a processing indoor wall checked that it was a minute amount.

[0053] When the silicon nitride etching step and the processing step of a trench were carried out by the separate etching chamber for reference, sharp lowering of the etch rate in the processing step of the trench of a silicon substrate was seen by about 12-15 continuation silicon substrate processings.

[0054] Therefore, according to this example, it turns out that the dry-cleaning frequency of an etching chamber can be reduced substantially.

[0055]

[Effect of the Invention] According to the dry etching approach of this invention, since deposition of the resultant into an etching chamber can be controlled to the minimum, generating of particle, such as a carbon system polymer, can be reduced substantially, and dry-cleaning frequency can also be decreased. Moreover, the frequency which carries out atmospheric-air disconnection and carries out wet screening of the etching chamber can be reduced, therefore the manufacture productivity of a silicon substrate can be raised. And in case a different semi-conductor substrate is processed continuously, the effect of the resultant deposited on the etching chamber wall can be controlled, and uniform processing can be performed.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the dry etching approach which forms a trench in a silicon substrate by using as an etching mask the silicon nitride prepared on the silicon substrate through silicon oxide. It removes by carrying out dry etching of the natural oxidation film produced in the silicon substrate surface which should form a trench in the plasma using fluorine system etching gas. Then, the silicon etching gas which replaces with fluorine system etching gas within the same etching chamber, and contains chlorine-based gas or bromine system gas is used. The dry etching approach characterized by forming a trench in a silicon substrate by carrying out dry etching continuously in the plasma.

[Claim 2] The dry etching approach according to claim 1 that fluorine system etching gas contains fluorocarbon gas.

[Claim 3] The dry etching approach according to claim 1 or 2 that silicon etching gas is the mixed gas of chlorine gas and oxygen gas, or the mixed gas of hydrogen bromide gas and oxygen gas.

[Claim 4] The dry etching approach according to claim 1 to 3 which produces it in case ashing or a solvent removes the photoresist used when the natural oxidation film of the silicon substrate surface which should form a trench formed the etching mask for trench formation which consists of a silicon nitride on a silicon substrate.

[Claim 5] In the dry etching approach which forms a trench in a silicon substrate by using as an etching mask the silicon nitride prepared on the silicon substrate through silicon oxide. By carrying out dry etching of the silicon oxide and the silicon nitride on a silicon substrate in the plasma using fluorine system etching gas. Patterning is carried out to the etching mask for forming a trench, and a silicon substrate is followed. Within the same etching chamber. The dry etching approach characterized by forming a trench in a silicon substrate by carrying out dry etching continuously in the plasma using the silicon etching gas which replaces with fluorine system etching gas and contains chlorine-based gas or bromine system gas.

[Claim 6] The dry etching approach according to claim 5 that fluorine system etching gas contains fluorocarbon gas.

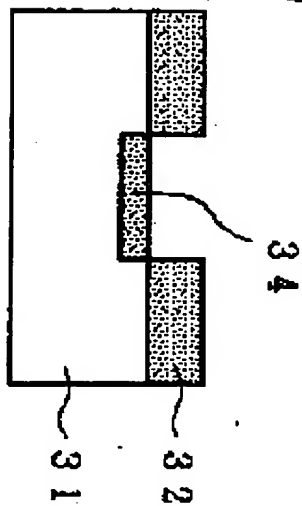
[Claim 7] The dry etching approach according to claim 5 or 6 that silicon etching gas is the mixed gas of chlorine gas and oxygen gas, or the mixed gas of hydrogen bromide gas and oxygen gas.

[Translation done.]

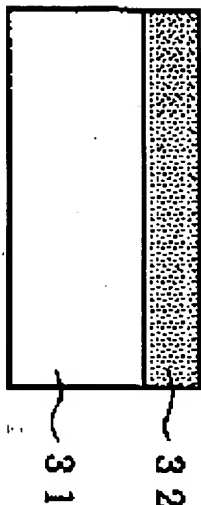
(a)



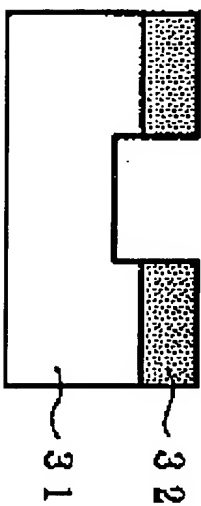
(e)



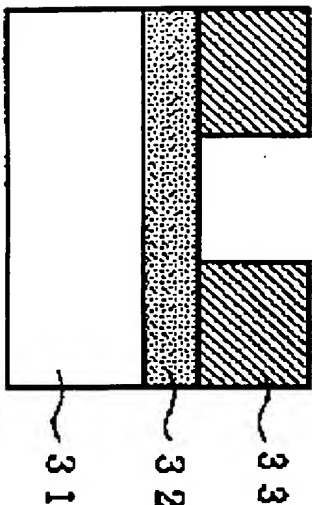
(b)



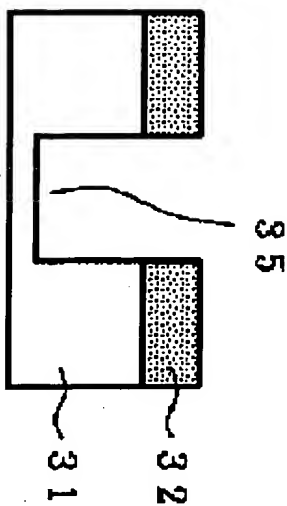
(f)



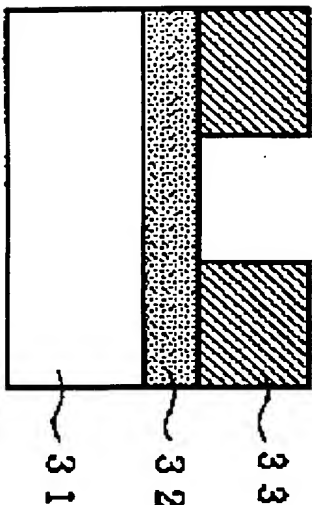
(c)



(g)



(d)



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.